

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258862

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl. C23C 18/52
C01G 55/00
C09D 5/24
C09D 7/12
C23C 18/14
H01B 13/00

(21)Application number : 06-054193

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT
CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1994

(72)Inventor : KINOSHITA NOBORU
YANAGISAWA TSUNEO

(54) COATING SOLUTION FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE THIN FILM,
PRODUCTION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE THIN FILM USING THE SAME AND
SURFACE CONDUCTIVE PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a coating soln. for forming a transparent conductive thin film excellent in transparency and electrical conductivity and high in versatile applicability, to provide a method for producing a transparent conductive thin film using the same and to obtain a surface conductive product having the same transparent conductive thin film.

CONSTITUTION: A substrate is coated with a coating soln. for forming a transparent conductive thin film obtd. by dispersing conductive fine grains having 5 to 100nm grain size into a metallic salt soln., which is subjected to chemical or physical treatment, and metal is precipitated from the metallic salt, by which a surface conductive product in which a transparent conductive thin film is formed can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258862

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/52		A		
C 0 1 G 55/00				
C 0 9 D 5/24	P Q W			
7/12	P S K			
C 2 3 C 18/14				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-54193

(22)出願日 平成6年(1994)3月24日

(71)出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美土代町1番地

(72)発明者 木下 暢

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメン
ト株式会社中央研究所内

(72)発明者 柳澤 恒夫

千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメン
ト株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 透明導電性薄膜形成用塗布液、およびこれを用いた透明導電性薄膜の製法、および表面導電性物品

(57)【要約】

【目的】 透明性、導電性に優れ、汎用性の高い透明導電性薄膜形成用塗布液、およびこれを用いた透明導電性薄膜の製法、および前記透明導電性薄膜を有する表面導電性物品を提供する。

【構成】 金属塩溶液中に、粒径が5～100nmの導電性微粒子を分散させてなる透明導電性薄膜形成用塗布液を基板上に塗布し、化学的または物理的な処理を施し、金属塩から金属を析出させることにより、その表面に透明導電性薄膜が形成された表面導電性物品を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属塩溶液に、粒径 5～100nm の導電性微粒子を分散させてなることを特徴とする透明導電性薄膜形成用塗布液。

【請求項 2】 請求項 1 記載の透明導電性薄膜形成用塗布液において、導電性微粒子が、金属酸化物系微粒子であることを特徴とする透明導電性薄膜形成用塗布液。

【請求項 3】 請求項 1 記載の透明導電性薄膜形成用塗布液において、導電性微粒子が、その表面が金属元素でコートされた、金属元素コート微粒子であることを特徴とする透明導電性薄膜形成用塗布液。

【請求項 4】 請求項 1 記載の透明導電性薄膜形成用塗布液において、導電性微粒子が、金属酸化物系微粒子および表面が金属元素でコートされた金属元素コート微粒子であることを特徴とする透明導電性薄膜形成用塗布液。

【請求項 5】 請求項 1 記載の透明導電性薄膜形成用塗布液において、上記金属塩を構成する金属元素が、化学的または物理的処理法により、溶液中から析出可能なものであることを特徴とする透明導電性薄膜形成用塗布液。

【請求項 6】 請求項 5 記載の透明導電性薄膜形成用塗布液において、上記金属元素が、Au、Ag、Pt、Cu、Ni、Pb、Co、Cd、Pd、Rh、Ru、Sn の群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする透明導電性薄膜形成用塗布液。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 に記載の透明導電性薄膜形成用塗布液を基板に塗布し、化学的または物理的処理を施し、上記金属塩から金属を析出させることを特徴とする透明導電性薄膜の製法。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 6 に記載の透明導電性薄膜形成用塗布液を基板に塗布し、化学的または物理的処理を施し、上記金属塩から金属を析出させ、ついで、この上に透明なバインダーを塗布することを特徴とする透明導電性薄膜の製法。

【請求項 9】 請求項 7 記載の製法により得られた透明導電性薄膜を有することを特徴とする表面導電性物品。

【請求項 10】 請求項 8 記載の製法により得られた透明導電性薄膜を有することを特徴とする表面導電性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶表示板などに用いられる透明電極、ブラウン管表面に用いられる帯電防止膜、電磁波遮蔽膜、建材用ガラスに用いられる赤外線遮蔽膜などに利用される透明導電性薄膜形成用塗布液、およびこれを用いた透明導電性薄膜の製法、および表面導電性物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、ガラスやプラスチックの表面に、

その透明性や色調を損なうことなく導電性をもたせるために、その表面に透明導電性薄膜を成膜することが広く行われている。これらの透明導電性薄膜を有するガラスやプラスチックは、液晶表示板などに用いられる透明電極、ブラウン管表面に用いられる帯電防止膜、電磁波遮蔽膜、建材用ガラスに用いられる赤外線遮蔽膜などに利用されている。

【0003】 従来、これらの透明導電性薄膜の成膜は、スパッタリング法、蒸着法、イオンブレーディング法といった、物理的プロセスによる成膜法が主流であり、これらの方法を用いて成膜を行った場合、低抵抗、かつ、透明性の高い高品質な透明導電性薄膜を得ることができる。

【0004】 しかしながら、上記の方法で成膜を行う場合、成膜に最適な条件範囲が狭く、また、成膜時には真空容器などを必要とするため、結果として成膜コストが高く、さらに、大きな面積の基板上に成膜できないという欠点もあった。

【0005】 そこで、前記欠点を解決するために、塗布液を用いた塗布法による透明導電性薄膜の成膜法が検討されている。例えば、導電性材料として酸化スズや酸化インジウムなどの導電性金属酸化物を用い、前記金属酸化物の微粉末をフィラーとして用いた塗布液を利用するなどの方法が知られている。前記塗布液から得られた透明導電性薄膜は、十分な透明性を持つなどの利点がある。ところが、前記透明導電性薄膜の有する導電性は、帯電防止膜として使用するのであれば十分な性能を示すが、その他の用途に用いるには不十分なものであるなどの問題があった。

【0006】 また、塗布液を用いた塗布法による他の方法として、スズまたはインジウムを含む化合物より、ゾルーゲル法または熱分解法を用いて成膜する方法も公知である。この方法により得られた透明導電性薄膜は、透明性、導電性ともに良好なものであるが、前記透明導電性薄膜を形成するには、400℃以上の高温が必要であり、よって、プラスチックなどの熱に弱い基板には適用できないなどの問題があった。

【0007】 一方、導電性材料として、Ag などの金属材料を用いた透明導電性薄膜の成膜に関しても検討されている。しかしながら、前記金属材料を用いた透明導電性薄膜の成膜例は極めて希で、いくつかの試みにおいても、透明性と導電性を両立させた膜はまだ得られていない。これは、導電性のよい金属材料を用いるにしても、粒子間の接触抵抗は考慮しなければならず、このため、必要な導電性を得るには、前記金属材料からなる金属導電膜をある程度厚くしなければならず、結果として、透明性が失われてしまうからである。

【0008】 このように、塗布法による透明導電性薄膜の形成は、コストが安く、熟練した技術が必要ないなどの利点を有するものの、導電性と透明性との両立が困難

であるか、あるいは、その使用用途が狭い、基材として用いることのできる材料が限定されるなどの問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの事情に鑑みてなされたものであって、透明性、導電性および汎用性に優れた透明導電性薄膜形成用塗布液、およびこれを用いた透明導電性薄膜の製法、および前記透明導電性薄膜を有する表面導電性物品を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる目的は、金属塩溶液に、粒径5～100nmの導電性微粒子を分散させることを特徴とする透明導電性薄膜形成用塗布液により解決できる。また、前記導電性微粒子が、金属酸化物系微粒子、または、表面が金属元素でコートされた金属元素コート微粒子であることが好ましい。さらに、導電性微粒子が、金属酸化物系微粒子および表面が金属元素でコートされた金属元素コート微粒子であってもよい。また、上記金属塩を構成する金属元素が、化学的または物理的処理法により、溶液中から析出可能なもので、例えば、Au、Ag、Pt、Cu、Ni、Pb、Co、Cd、Pd、Rh、Ru、Snの群から選ばれる1種以上であることが好ましい。前記透明導電性薄膜形成用塗布液を用いた透明導電性薄膜は、透明導電性薄膜形成用塗布液を基板上に塗布し、これに化学的または物理的処理を施し、金属塩から金属元素を析出させることによって得ることができる。さらに、透明なバインダーを塗布し、保護膜を形成してもよい。また、本発明の表面導電性物品は、少なくともその一部に前記製法からなる透明導電性薄膜を形成することによって得ることができる。

【0011】次に、本発明の透明導電性薄膜形成用塗布液について詳しく説明する。この透明導電性薄膜形成用塗布液は、金属塩溶液中に導電性微粒子が分散してなるものである。前記導電性微粒子の粒径は5～100nm、特に5～10nmであることが好ましい。これは、粒径が100nmを越えると可視光の散乱が増大し、この溶液を用いて得られた膜の透明度が低下するからであり、一方5nm未満であると、金属塩溶液中に一次分散をさせることが困難になり、かつ、各微粒子間の界面での抵抗が無視できなくなるからである。

【0012】前記導電性微粒子は、金属酸化物系微粒子、または表面が金属元素でコートされた、金属元素コート微粒子であることが好ましい。また、前記導電性微粒子が、金属酸化物系微粒子および金属元素コート微粒子であってもよい。

【0013】前記金属酸化物系微粒子としては、10⁰S/cm以上の導電性を有するものであれば任意であり、例えば酸化インジウム、酸化スズ、スズ含有インジウム、アンチモン含有酸化スズ、アルミニウム含有酸化

亜鉛などが挙げられる。

【0014】前記表面が金属元素でコートされた微粒子とは、導電性が低いか、全く導電性を持たない微粒子に、導電性を付与するために、その表面を任意の金属でコートしたものである。前記導電性が低いか、全く導電性を持たない微粒子としては、ガラス微粉、微粒子状の雲母、酸化チタンなど、任意のものをを用いることができる。さらに、これらの微粒子の表面をコートする金属としては、前記金属塩溶液中に存在している金属塩が電離、イオン化していない場合は任意であるが、前記金属塩が、イオン化している場合は、そのイオンとの反応を避けるため、Ag、Au、Ptなどイオン化傾向の低い金属を用いることが好ましく、特に、前記金属元素のうち、コストなどの点から、Agであることが好ましい。

【0015】このような金属元素コート微粒子を得るには、前記導電性が低いかあるいは全く導電性を持たない微粒子を、任意の方法で表面処理することによって得ることができる。例えば、硝酸銀水溶液中に、導電性を有しない微粒子を分散させ、これを数分から数時間、攪拌しながら加熱するなどの方法が挙げられる。

【0016】また、前記金属塩としては、可視光下、室温で安定に、金属塩として溶液中に存在するか、または、その一部が還元されて導電性微粒子の表面にその分散性を損なわない範囲で析出する程度に安定であれば特にその種類は限定されず、硝酸塩、塩化物塩、有機金属塩などのなかから任意のものを選ぶことができる。具体的には、ジアンミン銀硝酸塩、硝酸銅、塩化ニッケル、クロロ金酸塩、塩化パラジウムなどが挙げられる。これらは、1種類、あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

【0017】また、前記金属塩に含有される金属元素としては、還元などの化学的な処理方法、または、エネルギー線の照射などの物理的処理方法を用いることによって、金属として析出できるものであれば任意であり、例えば、Au、Ag、Pt、Cu、Ni、Pb、Co、Cd、Pd、Rh、Ru、Snなどの中から1種類以上が選ばれる。また、前記金属元素の中でも、特に化学的に安定な、Au、Ag、Pt、Cuが好ましい。

【0018】さらに、前記金属塩溶液中の金属元素は、0.01～5重量%、好ましくは、0.1～2重量%となるように、金属塩が配合されているものが好ましい。これは、5重量%を越えると、これを用いて作製された透明導電性薄膜の透明度が低下するからであり、一方0.01重量%未満であると、前記透明導電性薄膜の導電性に劣るからである。

【0019】このような透明導電性薄膜形成用塗布液は、上述した金属塩溶液に、導電性微粒子を分散することで得ることができる。このとき、超音波分散機やホモジナイザーなどの分散機を用いれば、より一層分散状態を良好なものとすることができる。

【0020】また、前記導電性微粒子は、前記金属塩溶液中の金属元素1重量部に対して、1～99重量部、好ましくは4～20重量部となるように配合される。これは、99重量部を越えると、透明導電性薄膜形成用塗布液中に占める金属元素の割合が小さくなり、これによって得られる透明導電性薄膜の導電性が劣るからであり、また1重量部未満であると透明導電性薄膜形成用塗布液中の金属元素の割合が大きくなり、前記透明導電性薄膜の透明性の低下の原因となるからである。

【0021】次に、前記透明導電性薄膜の製法の一例を説明する。まず、基板上に前記透明導電性薄膜形成用塗布液をスピンコート法、ディップコート法などの任意の方法で塗布し、これを硬化させて基板上に塗布膜を形成させる。前記基板としては、特に種類は限定されず、ガラス、プラスチックなど任意のものをを用いることができる。

【0022】ついで、前記塗布膜に化学的または物理的処理を施し、塗布膜中に金属元素を析出させ、導電膜を得る。これは、透明導電性薄膜形成用塗布液中で金属元素を析出させると、前記金属元素が塗布時に粒子状となり、その結果、透明性、導電性の両方に優れた薄膜を形成することができないからである。一方、金属元素を透明導電性薄膜形成用塗布液中ではなく、塗布膜中でマトリックスの形で析出させると、金属元素内の粒界抵抗を大きく減少させることができるため、透明性、導電性に良好なものとすることができるからである。

【0023】また、前記化学的、物理的処理法としては、塗布膜中の金属元素を安定に析出できるものであれば任意であり、X線や紫外線などの電磁波・エネルギー線の照射や、還元雰囲気中での熱処理や、還元剤溶液を用いた方法などが利用できる。

【0024】例えば、前記還元剤溶液を用いた方法の一例として、塗布膜形成後、前記塗布膜を任意時間還元剤溶液中に浸漬し、ついで、このものを還元剤溶液中から取り出し、任意時間放置し、さらに洗浄するなどの方法が挙げられる。この際用いられる還元剤溶液としては、導電膜中に析出した金属元素と反応しないものであれば任意であり、例えば、酒石酸カリウムナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムを含有したホルムアルデヒド水溶液、ジ亜リン酸ナトリウム、塩化アンモニウムを含有したアンモニア水等を挙げることができる。

【0025】また、前記塗布膜にX線や紫外線などの電磁波・エネルギー線を照射する場合は、析出効率を向上させるため、あらかじめ、透明導電性薄膜形成用塗布液に還元剤を添加しておくことが好ましい。前記還元剤としては、透明導電性薄膜形成用塗布液の保存中に塗布液中の金属元素と顕著に反応しないものであれば任意であり、例えば、プロピレングリコール、エチレングリコール、これらの誘導体、各種アルキルアミンなどを挙げることができる。これは、金属元素との反応性が高いもの

を使用した場合、塗布する以前に透明導電性薄膜形成用塗布液中で金属元素が析出し、塗布液中の微粒子の分散性を悪化させたり、導電膜中に析出する金属元素の量が不足し、所望の導電性が得られない可能性があるからである。

【0026】前記還元剤は、金属塩溶液中に導電性微粒子とともに混合し、超音波分散機やホモジナイザーなどの分散機を用いて分散させることにより、良好な分散状態を維持できる。

10 【0027】このようにして得られた導電膜が、この例における透明導電性薄膜であり、この透明導電性薄膜は、前記透明導電性薄膜形成用塗布液が基板上に塗布され、さらにこれが硬化してなるものであり、金属元素よりなるマトリックス中に、導電性微粒子が分散して存在しているものである。

20 【0028】また、前記透明導電性薄膜の可視光透過率は、75%以上、特に85%以上であることが好ましい。また、前記透明導電性薄膜の導電率は、 10^{-6} S/cm 以上、特に 10^{-5} S/cm 以上であることが好ましい。

【0029】これらは、前記透明導電性薄膜中に存在する金属元素と導電性微粒子の存在比によって調節することができる。一般に、金属元素の存在比が大きいと、導電性が向上するが、透明性が低下する。よって、この金属元素の存在比が、50%以下、特に25%以下であることが好ましく、この範囲であれば、優れた導電性を維持しつつ、良好な透明性を有することができる。

30 【0030】また、前記透明導電性薄膜の膜厚は、使用用途や得ようとする導電性、透明性、膜強度によって任意のものとすることができるが、通常は50～300nm程度とされる。

【0031】また、本発明の透明導電性薄膜形成用塗布液、およびこれを用いた透明導電性薄膜の製法は、先の例に限られるものではなく、透明導電性薄膜形成用塗布液に添加される添加剤の有無など、具体的な条件は任意である。例えば、金属塩溶液中の金属塩の安定性を損なわない範囲内で、分散剤や塗布性改良剤を添加することもできる。

40 【0032】また、前記導電膜のみでは、基板との密着力が弱く剥がれやすいため、前記導電膜上に透明なバインダーを、ディップコート法、スピンコート法、スプレー法など任意の方法で塗布し、保護膜を形成させ、この2層からなるものを透明導電性薄膜としてもよい。前記保護膜を形成することによって、前記析出した金属元素および導電性微粒子を基板上に固定することができる。

50 【0033】前記バインダー液としては、特に種類は限定されず、既に析出している金属元素を侵すことなく、所定の強度が得られるものであれば任意のものを使用することができる。例えば、ゾルーゲル法を応用したシリコンのアルコキシドの加水分解液や、熱硬化型樹脂、紫

外線硬化型樹脂などが挙げられる。

【0034】このような保護膜を形成することによって、透明導電性薄膜全体の膜強度を向上させるばかりでなく、導電膜中に存在する金属元素の酸化を防止し、さらに導電膜と保護膜の屈折率および膜厚を調節することにより、可視光領域での反射防止機能を付与することもできる。

【0035】次に、本発明の表面導電性物品について説明する。この表面導電性物品は、基板上の少なくとも一部に、前記透明導電性薄膜が形成されたものである。前記基板としては、ガラス、プラスチックなど任意のものをを用いることができる。また、本発明の表面導電性物品は、前記透明導電性薄膜形成用塗布液を基板上に塗布して得ることができるものである。基板の面積についても、 100 cm^2 以上の大型のものをを用いることができる。

【0036】さらに、前記表面導電性物品は、導電膜上に前記保護膜が形成された透明導電性薄膜を有するものであることが好ましい。これは、表面導電性物品の使用用途によっては、厳しい環境下で使用される可能性があり、このような場合でも、透明性および導電性に優れた状態を長期間にわたって維持できるよう、金属元素の酸化や、基板からの導電膜の剥離を防止するためである。

【0037】このような表面導電性物品としては、例えば、ブラウン管がある。前記ブラウン管は、その表面が帯電防止され、受像時にブラウン管より発せられる電磁波を遮蔽することができる。

【0038】この他にも、熱遮蔽性が付与された建材用ガラスが挙げられる。この場合は、従来法による透明導電性薄膜と比較して、熱線遮蔽率がほぼ同様で、かつ、透明であることにより、意匠性に優れ、しかも、金属薄膜よりなる熱線遮蔽膜と比較して表面抵抗が高く、さらに電波反射能が低く、付近の建物への電波障害が起りにくいガラスとなる。また、本発明の表面導電性物品としては、さらに、透明電極などが挙げられるが、これらの例に限られるものではない。

【0039】このような透明導電性薄膜形成用塗布液では、金属塩溶液中に、粒径 $5\sim100\text{ nm}$ の導電性微粒子を分散させてなるものである。前記金属塩を構成する金属元素による導電性と、導電性微粒子による透明性と導電性とが融合するため、これを用いて成膜した際に、導電性および透明性に優れた透明導電性薄膜を得ることができる。

【0040】また、前記透明導電性薄膜の製法は、透明導電性薄膜形成用塗布液を基板上に塗布した後、化学的または物理的方法により、金属塩中の金属元素を析出するものである。金属元素内の粒界抵抗が低減されるため、導電性および透明性を良好なまま維持することができる。さらに、透明なバインダーからなる保護膜を形成した場合は、金属元素の酸化や導電膜の基板からの剥

離が防止でき、かつ、膜強度の強いものとなる。また、本発明においては、塗布法を用いているので、基板の大きさを選ばず、簡便で、かつ低コストである。また、前記製法からなる透明導電性薄膜を有する表面導電性物品は、汎用性が高く、その優れた透明性、導電性を長時間にわたって維持できる。

【0041】以下、具体例を示し、本発明の効果を明らかにする。

(実施例1) 銀金属に換算して 0.2 重量%になるような濃度のジアンミン銀硝酸塩の水溶液を作製し、さらに、これに、粒径が $6\sim10\text{ nm}$ で、導電性が 10^0 S/cm のアンチモン含有酸化スズ微粒子が、 1.8 重量%となるように分散させた金属塩溶液を作製した。この金属塩溶液にさらに還元剤として、2-メトキシエタノールを 2 重量%、塗布性改良用界面活性剤として信越シリコーン株式会社のKF618を 0.006 重量%添加して、透明導電性薄膜形成用塗布液（以下、塗布液Aと略す）を作製した。

【0042】ついで、前記塗布液Aを、よく洗浄したガラス基板上にスピンコート法によって塗布して塗布膜とした。さらに、このものに対して、高圧水銀灯を用いて約 110 W/cm のエネルギー量で2分間紫外線照射を行い、塗布膜中に銀金属を析出せしめ、導電膜とした。ついで、前記導電膜上にシリカバインダーコーティング液（以下、塗布液Bと略す）をスピンコート法によって塗布し、風乾後、空気中で 160°C の熱処理を行い、硬化せしめて透明導電性薄膜を得た。

【0043】（実施例2）銀溶液に換算して 1 重量%になるような濃度のジアンミン銀硝酸塩の水溶液を作製し、これに、粒径が $10\sim20\text{ nm}$ のコロイダルシリカが 1 重量%になるように分散させた溶液を作製した。これを 70°C で約1時間攪拌することにより、表面が銀でコートされたコロイダルシリカが分散した溶液を作製した。このものに、さらに、還元剤としてエチレングリコールを 2 重量%、塗布性改良用界面活性剤として信越シリコーン株式会社のKF618を 0.006 重量%添加して、透明導電性薄膜形成用塗布液（以下、塗布液Cと略す）を作製した。ついで、前記塗布液Cを、実施例1の塗布液Aと同様の方法で、塗布、銀金属の析出操作を行い、さらに、得られた導電膜上に塗布液Bを塗布、硬化せしめて透明導電性薄膜を得た。

【0044】（実施例3）前記実施例1における塗布液Aと、実施例2における塗布液Cを $1:1$ に混合した溶液を調整して透明導電性薄膜形成用塗布液とし、これを実施例1および実施例2と同様の方法で、塗布、銀金属の検出操作を行い、さらに、得られた導電膜上に塗布液Bを塗布、硬化せしめて透明導電性薄膜を得た。

【0045】（実施例4）銅金属に換算して 0.2 重量%になるような濃度の硝酸銅の水溶液を作製し、これに、さらに、粒径が $6\sim10\text{ nm}$ で、導電性が 10^0 S

／cmのアンチモン含有酸化スズ微粒子が1.8重量%となるように分散させた溶液（以下、塗布液D）を作製した。ついで、この塗布液Dに、塗布性改良用界面活性剤として信越シリコン株式会社のKF355Aを0.01重量%添加した後に、これをディップコート法により、よく洗浄したガラス基板上に塗布し、風乾した。

【0046】一方、酒石酸カリウムナトリウムを3重量%、炭酸水素ナトリウムを1重量%、水酸化ナトリウムを2重量%、37重量%ホルムアルデヒド水溶液を10重量%からなる組成を持つ水溶液（還元剤E）を作製し、前記の塗布、風乾したガラス基板をこの還元液Eに浸漬し、室温にて30分保持した。この後、前記基板を純水で洗浄し、導電膜とした。次に、前記導電膜上に塗布液Bをディップコート法により塗布した後、風乾し、空气中で160℃の熱処理を行い、硬化せしめて透明導電性薄膜を得た。

【0047】（実施例5）ニッケル金属に換算して0.2重量%になるような濃度の塩化ニッケルの水溶液を作製し、これに、さらに、前記アンチモン含有酸化スズ微粒子が1.8重量%となるように分散した溶液（以下、塗布液Fと略す）を作製した。前記塗布液Fに、さらに、塗布性改良用界面活性剤として信越シリコン株式会社のKF355Aを0.01重量%添加した後、このものをディップコート法により、よく洗浄したガラス基板上に塗布し、風乾した。

【0048】一方、ジ亜リン酸ナトリウムを1重量%、塩化アンモニウムを5重量%を含む水溶液に、アンモニア水を添加してpHを8～10に調整した水溶液（還元剤G）を作製し、前記の塗布、風乾したガラス基板をこの還元液Gに浸漬し、室温にて30分保持した。この後、前記基板を純水で洗浄し、導電膜とした。次に、前記導電膜上に、塗布液Bをディップコート法により塗布した後、風乾し、空气中で160℃の熱処理を行い、硬化せしめて透明導電性薄膜を得た。

【0049】（比較例1）アンチモン含有酸化スズ微粒子を含まない以外は、塗布液Aと同じ組成で、銀金属に換算して2.0重量%になるような濃度のジアンミン銀硝酸塩のみを含む溶液を作製し、実施例1と同様にして透明導電性薄膜を作製した。

【0050】（比較例2）コロイダルシリカを含まない以外は、塗布液Cと同じ組成で、銀金属に換算して2.

0重量%になるような濃度のジアンミン銀硝酸塩のみを含む溶液を作製し、実施例2と同様にして透明導電性薄膜を作製した。

【0051】（比較例3）銀を含まず、アンチモン含有酸化スズのみを含む他は、塗布液Aと同じ組成の溶液を作製し、実施例1と同様にして透明導電性薄膜を作製した。

【0052】（比較例4）塗布液Aに、強力な還元剤として37重量%ホルムアルデヒド水溶液を、2重量%添加した溶液を作製した他は、実施例1と同様にして透明導電性薄膜を作製した。

【0053】（比較例5）アンチモン含有酸化スズ微粒子を含まない以外は、塗布液Dと同じ組成で、銅金属に換算して2.0重量%になるような濃度の硝酸銅のみを含む溶液を作製し、実施例4と同様にして透明導電性薄膜を作製した。

【0054】（比較例6）アンチモン含有酸化スズ微粒子を含まない以外は、塗布液Fと同じ組成で、ニッケル金属に換算して2.0重量%になるような濃度の塩化ニッケルのみを含む溶液を作製し、実施例5と同様にして透明導電性薄膜を作製した。

【0055】（試験例）以上の実施例1ないし実施例5、および比較例1ないし比較例6により得られた透明導電性薄膜について、その品質を評価するため、以下の測定を行った。結果を表1に示す。また、導電性は表面抵抗率を調査することにより評価でき、この値が小さいものほど導電性が良好であるといえる。この表面抵抗率は、三菱油化株式会社製の「ロレスタAP」を用いて4探針法により測定した。また、透明性は、全光透過率およびヘーズ値を調査することにより評価でき、全光透過率は大きいほど、ヘーズ値は小さいほど透明性が良好であるといえる。この全光透過率、およびヘーズ値は、JIS-K6718に準拠する積分球方式にて東京電色株式会社製の「Automatic Haze Meter TC-H111DP」を用いて測定した。さらに、膜強度は鉛筆硬度試験の結果により評価でき、この値が大きい程、強固な膜であるといえる。この値は、太平理科株式会社製の鉛筆強度試験器を用いて測定した。

【0056】

【表1】

	表面抵抗率	全光透過率	ヘーズ値	鉛筆強度
実施例 1	$4.5 \times 10^5 \Omega/\square$	94.9%	0.5%	8H
実施例 2	$3.0 \times 10^4 \Omega/\square$	87.2%	1.0%	8H
実施例 3	$1.5 \times 10^5 \Omega/\square$	91.1%	0.8%	8H
実施例 4	$5.2 \times 10^4 \Omega/\square$	85.0%	0.6%	8H
実施例 5	$7.5 \times 10^5 \Omega/\square$	83.2%	0.9%	8H
比較例 1	$4.2 \times 10^6 \Omega/\square$	29.7%	28.9%	H
比較例 2	$4.2 \times 10^6 \Omega/\square$	29.7%	28.9%	H
比較例 3	$2.0 \times 10^7 \Omega/\square$	99.0%	0.0%	9H
比較例 4	$2.2 \times 10^6 \Omega/\square$	78.3%	14.2%	8H
比較例 5	$6.6 \times 10^6 \Omega/\square$	15.1%	15.0%	H
比較例 6	$2.4 \times 10^7 \Omega/\square$	21.9%	22.0%	H

【0057】表1から明らかなように、本発明の透明導電性薄膜は、比較例のものに比べて、透明性、導電性のいずれも良好で、かつ、膜強度の強いものである。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の透明導電性薄膜形成用塗布液は、金属塩溶液中に、導電性微粒子が分散してなるものであるもので、これを塗布し、その後に金属元素を析出させることにより、金属元素の持つ導電性と、導電性微粒子の持つ透明性とを兼ね備えた、高導電性、かつ、高透明性なる、透明導電性薄膜を得るこ

とができる。さらに、このものの上に、バインダーを塗布、硬化させることにより、金属元素および導電性微粒子の基板への固定度、透明導電性薄膜自体の膜強度を高めることができる。よって、本発明の透明導電性薄膜は、帯電防止用途に留まらず、CRTや建材ガラス用の電磁波遮蔽膜や透明熱線遮蔽膜、または透明電極などに用いることができ、汎用性が高く、工業的利用価値の高いものである。さらに、簡便で、低コストで成膜できるなどの効果も得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 B 13/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

5 0 3 C